

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-146511

(43)Date of publication of application : 21.06.1991

(51)Int.Cl.

C08F297/04  
C08L 53/02  
C08L101/00

(21)Application number : 01-284700

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 02.11.1989

(72)Inventor : IKEMATSU TAKESHI  
KISHIMOTO YASUSHI  
MIYAMOTO KOICHI

## (54) SHAPE MEMORIZING POLYMER RESIN, RESIN COMPOSITION AND SHAPE MEMORIZING MOLDED BODY THEREOF

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject resin, which is an A-B-A type block copolymer, composed of polymer blocks (A) of a vinyl aromatic compound, etc., and polymer blocks (B) of a conjugated diene, etc., and having a specific molecular weight, thermal properties and crystallinity with shape memorizing properties.

CONSTITUTION: The objective resin, obtained by polymerizing (A) a vinyl aromatic compound, a mixture thereof, etc., with a comonomer, in the presence of butyl-lithium catalyst in cyclohexane solvent, adding (B) butadiene, a mixture thereof, etc., with a comonomer, polymerizing the obtained mixture, further adding and polymerizing the component (A) and carrying out hydrogenating reaction, having 10000-1000000 weigh-average molecular weight and an A-B-A block structure in which blocks (A) account for 5-50wt.% and  $\geq 80\%$  of the conjugated diene in the copolymer is hydrogenated, bearing a relationship between the glass transition temperature (Ta) of the phase (A) and the crystal melting point (Tb) of the phase (B) expressed by the formula, compressible to  $\geq 1/4$  based on the original thickness at the average temperature of the (Ta) and (Tb) and capable of nonelastically fixing  $\geq 70\%$  of the compressed thickness by cooling thereof to  $25^{\circ}\text{C}$  and recovering  $\geq 90\%$  of the aforementioned compressed thickness by heating.

$$25^{\circ}\text{C} \leq T_b < T_a \leq 150^{\circ}\text{C}$$

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2938102号

(45) 発行日 平成11年(1999) 8月23日

(24) 登録日 平成11年(1999) 6月11日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 0 8 F 297/04		C 0 8 F 297/04
8/04		8/04
C 0 8 L 53/02		C 0 8 L 53/02
101/00		101/00

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平1-284700
(22) 出願日	平成1年(1989)11月2日
(65) 公開番号	特開平3-146511
(43) 公開日	平成3年(1991)6月21日
審査請求日	平成8年(1996)7月19日

(73) 特許権者	999999999
	旭化成工業株式会社
	大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(72) 発明者	池松 武司
	神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
(72) 発明者	岸本 泰志
	神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
(72) 発明者	宮本 浩一
	神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
(74) 代理人	弁理士 野崎 鎮也
審査官	中田 とし子

(56) 参考文献 特公 平7-96597 (J P, B 2)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 形状記憶性重合体樹脂とその樹脂組成物および形状記憶成形体

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重合体連鎖中に下記の ~ で特定する A-B-A ブロック構造を有するブロック共重合体を少なくとも30重量%含み、且つ下記の (1) ~ (3) の性質を有する形状記憶性重合体樹脂。

【ブロック共重合体】

該ブロック共重合体は重量平均分子量が10,000~1,000,000の範囲にある。

そのAブロックは、ビニル芳香族化合物の単独重合体、ビニル芳香族化合物と他のビニル芳香族化合物の共重合体、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物の共重合体、もしくはその水素付加物からなる重合体ブロックであり、且つ該ブロック共重合体の5~50重量%を占める。

そのBブロックは、ブタジエンの単独重合体、ブタジ

2

エンと他の共役ジエン化合物の共重合体もしくはブタジエンとビニル芳香族化合物の共重合体からなり、Bブロック中のブタジエンもしくはその水素付加物単位の含率は少なくとも80重量%であり、その結合様式の80~91%は1,4-結合である。

ブロック共重合体全体の中の少なくとも80%の共役ジエンが水素付加されている。

【性質】

(1) Aブロックを含む相のガラス転位温度 $T_a$ とBブロックを含む相の結晶融点 $T_b$ が下式の関係にある。

$25^{\circ}\text{C} \leq T_b < T_a \leq 150^{\circ}\text{C}$

(2)  $25^{\circ}\text{C}$ におけるBブロックを含む相の結晶化度が少なくとも5重量%である。

(3)  $(T_a + T_b) / 2$ の温度において、元の厚さの少なくとも1/4倍を圧縮出来、かつこれを $25^{\circ}\text{C}$ に冷却すること

## 3

によって圧縮した厚さの少なくとも70%が非弾性的に固定され、再度  $(Ta + Tb) / 2$  を超える温度に加熱することによって固定された該圧縮厚の少なくとも90%が回復する。

【請求項2】(I) 重合体連鎖中に、下記の ~ で特定する A-B-A ブロック構造を有するブロック共重合体を少なくとも30重量%含む重合体樹脂成分100重量部および

(II) 該重合体成分(I)のAブロックもしくはBブロックの少なくとも一方と混和可能な重合体成分の少なくとも1種0.1~400重量部とからなり、下記の(1)~(3)の性質を有する形状記憶性重合体樹脂組成物。

〔ブロック共重合体〕

該ブロック共重合体は重量平均分子量が10,000~1,000,000の範囲にある。

そのAブロックは、ビニル芳香族化合物の単体重合体、ビニル芳香族化合物と他のビニル芳香族化合物の共重合体、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物の共重合体、もしくはその水素付加物からなる重合体ブロックであり、かつ該ブロック共重合体の5~50重量%を占める。

そのBブロックは、ブタジエンの単体重合体、ブタジエンと他の共役ジエン化合物の共重合体もしくはブタジエンとビニル芳香族化合物の共重合体からなり、Bブロック中のブタジエンもしくはその水素付加物単位の含率は少なくとも80重量%であり、その結合様式の80~91%は1,4-結合である。

ブロック共重合体全体の中の少なくとも80%の共役ジエンが水素付加されている。

〔性質〕

(1) Aブロックを含む相のガラス転位温度  $Ta'$  と Bブロックを含む相の結晶融点  $Tb'$  が下式の関係にある。  
 $25^{\circ}\text{C} \leq Tb' < Ta' \leq 150^{\circ}\text{C}$

(2)  $25^{\circ}\text{C}$  における Bブロックを含む相の結晶化度が少なくとも5重量%である。

(3)  $(Ta' + Tb') / 2$  の温度において、元の厚さの少なくとも1/4倍を圧縮出来、かつこれを  $25^{\circ}\text{C}$  に冷却することによって圧縮した厚さの少なくとも70%が非弾性的に固定され、再度  $(Ta' + Tb') / 2$  を超える温度に加熱することによって固定された該圧縮厚の少なくとも90%が回復する。

【請求項3】請求項2記載の形状記憶性重合体樹脂組成物を  $Ta'$  を超える温度で所望の形状に成形し、次いで  $Ta'$  以下の温度で該形状とは異なる形状に再成形し、 $Tb'$  以下の温度に冷却することによって再成形した形状を固定してなる形状記憶成形体。

【請求項4】請求項3記載の形状記憶成形体を  $Tb'$  以上かつ成形温度未満に加熱して、再び元の成形形状に回復させる形状記憶成形体の使用方法。

## 4

【発明の詳細な説明】

〔産業上の利用分野〕

本発明は感熱性の形状記憶特性に優れた形状記憶性重合体樹脂とその樹脂組成物および形状記憶成形体に関するものである。

くわしくは、本発明はプラスチックに対して用いられる通常の加工法により成形加工した後、特定の温度領域で変形し、冷却することによりその歪みを固定することによって優れた形状記憶特性を示す形状記憶性重合体樹脂およびその樹脂組成物並びにこれを用いた形状記憶成形体に関するものである。

〔従来の技術〕

形状記憶特性を有する材料としては、形状記憶合金が既に広く知られている。この種の例としては、Cu-Al-Ni合金、Au-Cd合金、In-Ti合金、Ni-Ti合金等がある。これらの形状記憶合金は感熱性の優れた形状記憶特性を有するものの、素材が非常に高価であるか又は形状記憶特性を発揮させるための熱処理もしくは加工が必ずしも容易でないため、現在のところ特殊な用途以外に広く用いられるには到っていない。

これに対して、感熱性の形状記憶性能を有する樹脂も既に数種の高分子が公知になっている。これらは構造上、常温を越える適度な融点もしくはガラス転位温度をもつ重合体の架橋物、または、常温を越える適度な融点もしくはガラス転位温度と著しく高い分子量を有する重合体の冷間加工物とに分類できる。

一般にガラス転位温度もしくは融点以下の温度域にある高分子材料は分子鎖の熱運動が拘束されていて、硬い樹脂としての性質を示す。しかし、これをガラス転移温度以上もしくは融点以上に加熱すると、いわゆるゴム状物質になる。この種の温度依存性は全ての高分子材料に共通の性質である。ガラス転移温度もしくは融点の温度領域、塑性変形のし易さなどの考慮すべき点は多々あるものの、歪みが緩和されない程度に何らかの実質的な架橋点を持つほとんどの高分子材料は、ある程度の形状記憶性を持つ。

すなわち、各種の成形法により、ある種の高分子の樹脂成形物を作製し、成形後に形状を記憶させるために架橋反応を行う。この成形物をそのガラス転移温度もしくは融点以上に昇温し、変形を与え、変形に与えたまま温度をガラス転移温度もしくは融点下に降下させると、その歪みが保持される。これはガラス転移温度もしくは融点以下の温度において、分子鎖の熱運動が拘束を受け、歪みが凍結されてしまうためである。この変形した成形物を再度、分子鎖の熱運動が可能になるガラス転移温度もしくは融点以上の温度に加熱すると、歪みが解放されて元の形状に回復することになる。

この種の形状記憶樹脂として、結晶性ポリオレフィンの架橋物(米国特許3086242号)、結晶性トランスポリイソブレンの架橋物(特開昭61-16956号公報)、結晶

性トランスポリブタジエンの架橋物（米国特許3139468号）等が公知である。ポリオレフィンの中でも、特に結晶性ポリエチレンの架橋物は、熱収縮性チューブ等の用途に実用化されている。しかし、これらの結晶性重合体においては架橋により結晶化を阻害させないため、重合体が結晶化した状態で低温加硫もしくは放射線照射等により架橋を行わせる必要がある等、形状記憶特性を発揮させるための操作が必要であり、この種の形状記憶樹脂は、特定の用途を除いて広く用いられるには到っていない。

また、重合体が著しく高分子量の場合、ガラス転移温度以上の温度においても、重合体分子鎖のからみ合いが実質的な架橋点となって歪みが緩和されず、形状記憶機能を発現する。この種の形状記憶性樹脂の例としては、ポリノルボルネン（特開昭59-53528号）、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、AB樹脂等が知られている。

しかしこの種の重合体は形状記憶機能を十分発現しようとする、分子量を著しく高分子量（例えば2,000,000以上）にする必要があり、この場合必然的に重合体の流動性が大幅に低下し、射出成形や押出成形等の汎用的プラスチック加工機による加工が極めて困難なものとなる。また、これよりも分子量をやや低めに設定して、冷間加工（ガラス転移温度以下の温度で変形）する技術もあるが、特殊な操作を必要として、加工生産工程が複雑になり、回復性能も十分でない等の困難な問題を有するものであり、やはり広く用いられるに到っていない。

これらの重合体を用いる従来技術に必然であった加工性等における問題点を改善する新しい考え方の技術として、ブロック共重合体を利用する形状記憶性樹脂も既に開発されている。この例としては、フッ素樹脂系ブロック共重合体を用いる技術（特開昭59-227437号公報）、ポリエステル、ポリエーテルまたはポリウレタン系ブロック共重合体を用いる技術（公表特許昭62-501778号公報）、結晶性のスチレン-ブタジエン系ブロック共重合体を用いる技術（特開昭62-275114号公報）が挙げられる。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかし、この種の技術は、一般に改良された加工性を達成しているものの、それぞれに問題を残すものであった。例えば上記のフッ素樹脂系ブロック共重合体を用いる技術においては、得られる成形体の難燃性、耐熱老化性に特長を有するものの形状記憶性を十分発現するためには、電子線照射架橋が必要でありやはり加工生産工程上の問題を有するものであった。また上記のポリエステル、ポリエーテルまたはポリウレタン系ブロック共重合体を用いる技術は、その素材の性能として工業用途に用いるには耐熱安定性、耐候性に劣るものである。さらに上記の結晶性のスチレン-ブタジエン系ブロック共重合体を用いる技術は、汎用的プラスチック加工機による

加工が十分可能で、かつ優れた形状記憶性能を達成しているが、この重合体は重合体連鎖中に多くの不飽和結合を含むものであるため、工業用途を考えた場合、やはり耐熱安定性や耐候性に問題を残すものであった。

一方スチレン-ブタジエン系ブロック共重合体の水素付加物は既に公知である。この種の重合体は、一般にはブタジエン結合連鎖中に1,2-結合を35~55%含むものの水素付加物であり、非結晶の熱可塑性エラストマーとしての優れた性能を有するものである（特公昭43-19960号公報）。しかしこの種の素材の形状記憶樹脂としての性能および利用は、共に従来全く知られていなかった。

本発明は、従来の形状記憶材料にみられる上述した諸欠点、すなわち、射出成形、押出成形などの汎用的プラスチック加工法の適用が一般に困難で、低温架橋反応のような特殊な操作を必要とする結果、取扱いが煩雑になるという問題点を解決し、かつ耐熱性、耐候性のみならず、強度等の樹脂材料としての性能にも優れる形状記憶性重合体樹脂とその樹脂組成物および形状記憶成形体を提供するものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明者は、これらの従来技術の問題点を解決する形状記憶性樹脂およびその樹脂組成物並びにその成形体を開発すべく鋭意検討した結果、芳香族ビニル化合物-共役ジエン化合物のブロック共重合体の水素付加物の内、特定構造を有する共重合体樹脂またはその樹脂組成物を射出成形、押出成形等の汎用的プラスチック加工機により加工、成形した後、特定の条件下に上記形状とは異なる形に再成形した成形体が、架橋反応等の形状付与のための何らの特殊な操作を必要とせず、極めて優れた形状記憶性能を有することを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、次の形状記憶性重合体樹脂およびその樹脂組成物並びに形状記憶成形体とその使用方法に関する。

〔形状記憶性重合体樹脂〕

重合体連鎖中に下記の ~ で特定するA-B-Aブロック構造を有するブロック共重合体を少なくとも30重量%含み、且つ下記の(1)~(3)の性質を有する形状記憶性重合体樹脂。

〔ブロック共重合体〕

該ブロック共重合体は重量平均分子量が10,000~1,000,000の範囲にある。

そのAブロックは、ビニル芳香族化合物の単独重合体、ビニル芳香族化合物と他のビニル芳香族化合物の共重合体、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物の共重合体、もしくはその水素付加物からなる重合体ブロックであり、且つ該ブロック共重合体の5~50重量%を占める。

そのBブロックは、ブタジエンの単独重合体、ブタジ

エンと他の共役ジエン化合物の共重合体もしくはブタジエンとビニル芳香族化合物の共重合体Dからなり、Bブロック中のブタジエンもしくはその水素付加物単位の含率は少なくとも80重量%であり、その結合様式の80~91%は1,4-結合である。

ブロック共重合体全体の中の少なくとも80%の共役ジエンが水素付加されている。

#### 〔性質〕

(1) Aブロックを含む相のガラス転移温度 $T_a$ とBブロックを含む相の結晶融点 $T_b$ が下式の関係にある。

$$25^{\circ}\text{C} \leq T_b < T_a \leq 150^{\circ}\text{C}$$

(2) 25℃におけるBブロックを含む相の結晶化度が少なくとも5重量%である。

(3)  $(T_a + T_b)/2$ の温度において、元の厚さの少なくとも1/4倍を圧縮出来、かつこれを25℃に冷却することによって圧縮した厚さの少なくとも70%が非弾性的に固定され、再度  $(T_a + T_b)/2$ を超える温度に加熱することによって固定された該圧縮厚の少なくとも90%が回復する。

#### 〔形状記憶性重合体樹脂組成物〕

(I) 重合体連鎖中に、下記の ~ で特定するA-B-Aブロック構造を有するブロック共重合体を少なくとも30重量%含む重合体樹脂成分100重量部および

(II) 該重合体成分(I)のAブロックもしくはBブロックの少なくとも一方と混和可能な重合体成分の少なくとも1種0.1~400重量部とからなり、下記の(1)~(3)の性質を有する形状記憶性重合体樹脂組成物。

#### 〔ブロック共重合体〕

該ブロック共重合体は重量平均分子量が10,000~1,000,000の範囲にある。

そのAブロックは、ビニル芳香族化合物の単独重合体、ビニル芳香族化合物と他のビニル芳香族化合物の共重合体、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物の共重合体、もしくはその水素付加物からなる重合体ブロックであり、且つ該ブロック共重合体の5~50重量%を占める。

そのBブロックは、ブタジエンの単独重合体、ブタジエンと他の共役ジエン化合物の共重合体もしくはブタジエンとビニル芳香族化合物の共重合体もしくはその水素付加物からなり、Bブロック中のブタジエンもしくはその水素付加物単位の含率は少なくとも80重量%であり、その結合様式の80~91%は1,4-結合である。

ブロック共重合体全体の中の少なくとも80%の共役ジエンが水素付加されている。

#### 〔性質〕

(1) Aブロックを含む相のガラス転移温度 $T_a'$ とBブロックを含む相の結晶融点 $T_b'$ が下式の関係にある。

$$25^{\circ}\text{C} \leq T_b' < T_a' \leq 150^{\circ}\text{C}$$

(2) 25℃におけるBブロックを含む相の結晶化度が

少なくとも5重量%である。

(3)  $(T_a' + T_b')/2$ の温度において、元の厚さの少なくとも1/4倍を圧縮出来、かつこれを25℃に冷却することによって圧縮した厚さの少なくとも70%が非弾性的に固定され、再度  $(T_a' + T_b')/2$ を超える温度に加熱することによって固定された該圧縮厚の少なくとも90%が回復する。

#### 〔形状記憶成形体〕

上記の形状記憶性重合体樹脂を $T_a$ を超える温度で所望の形状に成形し、次いで $T_a$ 以下の温度で該形状とは異なる形状に再成形し、 $T_b$ 以下の温度に冷却することによって、再成形した形状を固定してなる形状記憶成形体。

及び、前記した形状記憶性重合体樹脂組成物を $T_a'$ を超える温度で所望の形状に成形し、次いで $T_a'$ 以下の温度で該形状とは異なる形状に再成形し、 $T_b'$ 以下の温度に冷却することによって再成形した形状を固定してなる形状記憶成形体。

#### 〔使用方法〕

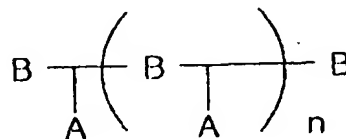
上記の形状記憶成形体を $T_b$ 以上かつ成形温度未満に加熱して、再び元の成形形状に回復させる形状記憶成形体の使用方法。

及び、前記した形状記憶成形体を、 $T_b'$ 以上かつ成形温度未満に加熱して、再び元の成形形状に回復させる形状記憶成形体の使用方法。

次に本発明を詳細に説明する。

本発明で用いることのできるブロック共重合体構造の具体例としては、一般式

- (a)  $(A-B)_n A$
- (b)  $B(A-B)_n A$
- (c)  $B(A-B)_n A-B$
- (d)  $[(A-B)_n]_m X$
- (e)  $[(A-B)_n A]_m X$
- (f)  $[B(A-B)_n]_m X$
- (g)  $[B(A-B)_n A]_m X$
- (h)



で示される鎖状ブロック構造、星形ブロック構造もしくはグラフト型ブロック構造を挙げることが出来る。

上記式中、 $n$ は1~10の整数、好ましくは1~5の整数であり、 $m$ は2~10の整数、好ましくは2~4の整数である。また本発明で用いるブロック共重合体は $n$ および $m$ が異なる数の重合体の混合物であっても構わない。 $X$ は末端カップリング剤であり、各Aブロックおよび各Bブロックはそれぞれ同一構造でも、異なる構造でも構わない。Aブロックはビニル芳香族化合物の単独重合体、ビニル芳香族化合物と他のビニル芳香族化合物との

共重合体、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物の共重合体、もしくはそれらの水素付加物から成る。Aブロックが共重合体の場合その共重合体様式はランダム共重合、交互共重合、テーパー共重合等の如何なる共重合様式でも構わず、特に限定しない。特にAブロックがビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物の共重合体もしくはその水素付加物の場合、好ましいビニル芳香族化合物、その水素付加物の含率は少なくとも70重量%、特に好ましくは少なくとも95重量%である。

上記含率が70重量%未満ではブロック共重合体のAおよびBブロックの相分離構造が崩れるため、得られた共重合体の形状記憶性能が低下するため好ましくない。

Aブロックの重量平均分子量の好ましい範囲は1,000~100,000、さらに好ましくは3,000~30,000の範囲である。過度に高い分子量は結果として得られるブロック共重合の分子量、ひいては重合体樹脂もしくは樹脂組成物の熔融粘度を高いものとし、加工性の低下をきたす。また過度に低い分子量はブロック共重合体のAおよびBブロックの相分離構造が崩れるためか、得られる重合体樹脂もしくは樹脂組成物の形状記憶性能が十分発揮されない。

またBブロックは1,3-ブタジエンの単独重合体、1,3-ブタジエンと他の共役ジエン化合物の共重合体、および1,3-ブタジエンとビニル芳香族化合物の共重合体から選ばれる重合体の水素付加物から成る。Bブロックが共重合体の場合その結合様式はランダム共重合、テーパー共重合等の如何なる共重合様式でも構わず、特に限定しない。しかしBブロック中のブタジエンに基づく結合単位(ブタジエン単位およびその水素付加物単位)の含率は少なくとも80重量%であり、好ましくは少なくとも95重量%である。ブタジエンに基づく結合単位の含率が80重量%未満ではBブロックの結晶化度が大幅に低下し、ひいては重合体樹脂または樹脂組成物の形状記憶性能が低下して好ましくない。またブタジエンに基づく結合単位の結合様式の80~91%、好ましくは83~90%の範囲は1,4-結合でなければならない。1,4-結合が80%未満では形状記憶性能が低下し、91%を越えると加工成形性や形状記憶性能が低下して好ましくない。さらに共役ジエン単位の少なくとも80モル%は水素付加物であり、好ましくは90モル%以上であり、さらに好ましくは95モル%以上、特に好ましくは98モル%以上が水素付加物である。水素付加率が80モル%未満では得られるブロック共重合体に十分な結晶性を付与出来ず、形状記憶性能も十分発現しない。また水素付加率が98モル%以上になると、得られる成形体の耐熱性、耐候性が著しく向上し、特に好ましい。Bブロックの好ましい重量平均分子量の範囲は2,000~500,000、さらに好ましくは10,000~100,000の範囲である。過度に高い分子量は結果としては得られるブロック共重合体の分子量、ひいては重合体樹脂または樹脂組成物の熔融粘度を高いものとし、加工性の

低下を来す。また過度に低い分子量はブロック共重合体のAおよびBブロックの相分離構造が崩れるためか、得られる重合体樹脂の形状記憶性能が大幅に低下する。ブロック共重合体または共重合体成分の全体としての重量平均分子量は10,000~1,000,000の範囲でなければならない。好ましい重量平均分子量は15,000~300,000、特に好ましくは20,000~150,000の範囲である。過度に高い分子量は熔融粘度を高いものとし、加工性の低下を来す。また過度に低い分子量は強度、剛性等の樹脂としての性能を低下させて好ましくない。またAおよびBブロックの組成比は、Aブロックの含有率が5~50重量%、好ましくは10~50重量%、特に好ましくは20~40重量%の範囲である。AおよびBブロックの組成比がこの範囲外では形状記憶性能を十分発現出来ない。

本発明の形状記憶性重合体樹脂または樹脂組成物において用いられるブロック共重合体は、公知技術の応用によって得ることが出来る。例えば特公昭40-23798号公報、特公昭40-24914号公報又は特公昭46-3990号公報等に示される方法により、対応するビニル芳香族化合物および共役ジエン化合物から選ばれる単量体もしくはその混合物をアニオン重合法等により順次重合し、必要により各種のポリマー反応を行った後、例えば特開昭58-109515号公報又は特公昭63-4841号公報に示される方法により、不飽和結合に対して水素付加反応を行うことにより得ることが出来る。

これらのブロック共重合体を製造するにあたって用いられる好ましいビニル芳香族化合物の例としてはスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ジフェニルエチレンを挙げることが出来る。また用いられるブタジエン以外の好ましい共役ジエン化合物の例としてはイソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2,4-ヘキサジエンを挙げることが出来る。特に好ましいビニル芳香族化合物はスチレンである。

さらに、本発明の重合体樹脂は、ブロック共重合体のAブロックを主に含む相とBブロックを主に含む相とは非相溶であって、Aブロックを主に含む相のガラス転移温度 $T_a$ と、Bブロックを主に含む相の結晶融点 $T_b$ が次式

$$25^{\circ}\text{C} \leq T_b < T_a \leq 150^{\circ}\text{C}$$

好ましくは $40^{\circ}\text{C} \leq T_b < T_a \leq 130^{\circ}\text{C}$ であり、特に好ましくは

$$65^{\circ}\text{C} \leq T_b < T_a \leq 120^{\circ}\text{C}$$

$T_b$ が $25^{\circ}\text{C}$ 未満では、得られる形状記憶性重合体樹脂の常温付近における再成形した形状から原形への、例えば製品の貯蔵の際の自然回復が顕著に起り、好ましくない。また $T_a$ が $150^{\circ}\text{C}$ を越えると重合体樹脂の汎用プラスチック加工機器による加工性が大きく低下することになる。

また  $T_b < T_a$  でなければ形状記憶性能を十分発現出来ない。

好ましくは  $T_a - T_b > 5^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは  $T_a - T_b > 10^\circ\text{C}$  である。 $T_b \geq T_a$  では再成形時等における適正な温度制御が困難であり、好ましくない。

さらに本発明の重合体樹脂組成物についても重合体樹脂の場合と同様に、ブロック共重合体のAブロックを主に含む相とBブロックを主に含む相とは非相溶であって、Aブロックを主に含む相のガラス転移温度  $T_a'$  と、Bブロックを主に含む相の結晶融点  $T_b'$  が次式の関係になければならない。

$$25^\circ\text{C} \leq T_b' < T_a' \leq 150^\circ\text{C}$$

好ましくは  $40^\circ\text{C} \leq T_b' < T_a' \leq 130^\circ\text{C}$  であり、特に好ましくは

$$65^\circ\text{C} \leq T_b' < T_a' \leq 120^\circ\text{C}$$

$T_b'$  が  $25^\circ\text{C}$  未満では、得られる形状記憶性重合体樹脂組成物の常温付近における再成形した形状から原形への貯蔵時の自然回復が顕著に起り、好ましくない。また  $T_a'$  が  $150^\circ\text{C}$  を越えると重合体樹脂組成物の汎用プラスチック加工機器による加工性が大きく低下することになる。

また  $T_b' < T_a'$  でなければ形状記憶性能を十分発現出来ない。

好ましくは  $T_a' - T_b' > 5^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは  $T_a' - T_b' > 10^\circ\text{C}$  である。 $T_b' \geq T_a'$  では再成形時等における適正な温度制御が困難であり、好ましくない。

本発明で規定される転移点、具体的には  $T_a, T_a'$  のガラス転移温度、 $T_b, T_b'$  の結晶融点はそれぞれ重合体樹脂あるいは樹脂組成物の転移点であって、樹脂組成物の場合はブロック共重合体自身の転移点に必ずしも一致するものではない。これらの転移点は、例えば ASTM D3418 に準じ、アニール処理条件が  $25^\circ\text{C}$  で60分の条件でDSC (示差熱分析計) により測定する。なお結晶融点は融解ピーク温度 (2つ以上の融解ピークがある場合は最大ピーク温度)、ガラス転移温度は転移の中間温度として規定する。

またBブロックを主に含む相の常温付近 ( $25^\circ\text{C}$ ) における結晶化度がそのブロックを含む相の5重量%以上、好ましくは10重量%以上、特に好ましくは20重量%以上でなければ、本発明の目的である形状記憶性能を十分発現出来ない。すなわち、結晶化度が5重量%未満では重合体が顕著にゴム弾性を示すことになり、形状の記憶付与が困難になる。結晶化度は、上述の手法に準じ、DSC による結晶融解時の吸熱量より求める。

本発明の形状記憶性重合体樹脂あるいは樹脂組成物は、その構造の故に、各温度域において次の如き温度依存性を示す。

すなわち、(i) Aブロックを主に含む相のガラス転移温度を越える温度では、重合体樹脂は全体として完全に熔融、軟化した状態にあり、塑性流動性を示す。それ

故ブロック共重合体は各種の汎用的プラスチック加工機による加工および成形が容易に行える。(ii) Aブロックを主に含む相のガラス転移温度以下かつBブロックを主に含む相の結晶融点を越える温度域では、重合体樹脂あるいは樹脂組成物のBブロックを含む相は熔融したゴム相のままであり、かつAブロックを含む相は樹脂化して、ゴム相のポリマー鎖を網目化する架橋点として働く。このため、この温度領域では重合体樹脂あるいは樹脂組成物は全体として架橋ゴムの性質を示し、加えられた力による歪みは緩和せずに実質的に完全に保持されることになる。

(iii) Bブロックを主に含む相の融点以下の温度では、重合体樹脂あるいは樹脂組成物の各相は結晶化もしくはガラス化することになり、重合体樹脂あるいは樹脂組成物全体として硬化したいわゆる樹脂の性質を示すことになり、歪みは固定される。

本発明の形状記憶重合体樹脂あるいは樹脂組成物は、その性能において、 $(T_a + T_b)/2$  または  $(T_a' + T_b')/2$  の温度において、JIS K 6301の圧縮永久歪み測定法に従って、元の厚さの少なくとも1/4倍を圧縮出来、かつ同温度にて3分間保持後、これを  $25^\circ\text{C}$  に冷却することによって圧縮した厚さの少なくとも70%が非弾性的に固定され、再度  $(T_a + T_b)/2$  または  $(T_a' + T_b')/2$  を越える温度に加熱することによって固定された該圧縮厚の少なくとも90%が回復するものである。

還元すれば、非破壊的に可能な圧縮幅が元形の1/4厚より小さい樹脂あるいは樹脂組成物は、再成形時に成形体の回復不能な破壊が顕著に起りやすくなり好ましくない。また本発明の樹脂あるいは樹脂組成物は冷却後に圧縮した厚さの少なくとも70%は非弾性的に固定されなければ、再成形操作が困難にある。さらには加熱により固定された該圧縮厚の少なくとも90%が回復するものでなければ、成形形状の形崩れが目立ち好ましくない。

本発明の形状記憶性重合体樹脂あるいは樹脂組成物において用いられるブロック共重合体あるいはブロック共重合体成分は、前述のブロック共重合体を単独で用いることが一般には好ましいが、ブロック共重合体製造時に生成する重合体連鎖中にA-B-Aブロック構造を含まない不完全なブロック共重合体、例えばAブロックもしくはBブロックのみから成る重合体、またはA-BもしくはB-A-B型ブロック共重合体を混在するものであっても構わない。しかしながら、この場合でも本発明で規定するブロック共重合体が、少なくとも30重量%、好ましくは50重量%、さらに好ましくは70重量%、最も好ましくは90重量%含まれていなければ本発明の目的とする形状記憶性能を十分発現出来ない。

また本発明において用いられるブロック共重合体または共重合体成分は、本発明の目的を損わない範囲で、本発明で規定する以外のブロックや官能基を重合体鎖中に含むものであっても構わない。場合によっては、これら



を含むことにより、他の重合体や充填剤との混和性及各種の樹脂性能が大幅に改良され得る。本発明で規定する以外のブロックの例としては、各種共役ジエン系重合体およびその水添物から成る非結晶性で、かつ低ガラス転移温度のゴム状重合体ブロック、ポリアミド、ポリエステル、ポリウレタン、ポリエーテル等から選ばれる融点がAブロックを含む相のガラス転移温度 $T_a$ または $T_a'$ を越える結晶性重合体ブロックを挙げることができる。官能基の例としては、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基等の陰イオン性基、アミノ基等の陽イオン性基、アルコール、フェノール、エポキシ基、無水カルボン酸基等の反応性の官能基を挙げることができる。

又、本発明の形状記憶性重合体樹脂組成物は、樹脂材料の形状記憶性能、軟化温度、剛性、強度、耐衝撃性、成形性等を改良するために、上述の(I)ブロック共重合体樹脂成分の他に、(II)該ブロック共重合体成分のAブロックもしくはBブロックの少なくとも一方と混合可能な重合体成分とを含む組成成分である。

ここでいう混合可能とは、ポリマーの分子スケールでの混和(相溶)が可能という意味であり、2成分系、3成分系もしくはそれ以上の多成分系での混和でも良い。混和可能な重合体は混和するブロック共重合体の構造によって異なるものであって一概に特定できない。混和可能な重合体の実験的判定およびその具体的組合せは例えばソンジャー・クラウスによって公表されているところに従うことができる。[S. Kraus "Polymer Blends" (D. R. Paul, S. Newman, ed.), Chapter 2. Academic Press, Inc. (1978)]。

重合体混合物が少なくとも部分的には混合することが可能かの判定は、例えばガラス転移温度もしくは融点が、重合体単独の場合から変化することによって行うことができる。

混和される重合体の特に好ましい例は、Aブロック相に混和可能な重合体として芳香族核を有する各種重合体、例えばビニル芳香族化合物の重合体、フェニレンエーテル重合体などの単独重合体、ビニル芳香族化合物とそれと共重合可能な単量体との共重合体などの共重合体を挙げることができる。ビニル芳香族化合物とそれと共重合可能な単量体との共重合体の具体例としては、スチレン-共役ジエンのランダムもしくはブロック共重合体およびその水素付加物、スチレン-アクリル酸化合物共重合体、スチレン-メタアクリル酸化合物共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-マレイン酸化合物共重合体を挙げることができる。

Bブロック相に混和可能な重合体としては、各種オレフィン系重合体、例えば直鎖低密度(LLD)-ポリエチレンを挙げることができる。

これらの重合体の混合によって、本願の形状記憶性重合体樹脂組成物の融点 $T_a'$ およびガラス転移温度 $T_b'$ を重合体樹脂単独の場合に比べて調整することが出来、こ

れにより組成物の形状記憶性能、耐熱性、加工成形性等を改良することが出来る。

例えばフェニレンエーテル重合体の混合によって組成物中の重合体成分(I)のブロックAを含む相のガラス転移温度を高くすることが出来るし、LLD-ポリエチレンの混合によっては組成物中の重合体成分(I)のブロックBを含む相の融点を調整することが出来る。

(I) ブロック共重合体樹脂成分100重量部に対する  
(II) 該ブロック共重合体樹脂成分(I)のAブロックもしくはBブロックの少なくとも一方と混和可能な重合体成分の好ましい組成は0.1~400重量部、さらに好ましくは1~100重量部、特に好ましくは5~50重量部の範囲である。この範囲外の0.1重量部未満では樹脂組成物の期待する性能の改良効果が認められないし、400重量部を越えると本発明の目的である形状記憶性能が大幅に低下して好ましくない。

これらの混和可能な重合体の好ましい重量平均分子量は500~1,000,000、さらに好ましくは1,000~100,000、特に好ましくは2,000~50,000の範囲である。混和可能な重合体の分子量が500未満では、得られる重合体樹脂の常温における剛性や強度が大きく低下するし、1,000,000を越えると加工性の低下を来し好ましくない。

本発明の形状記憶性重合体樹脂あるいは樹脂組成物は、先述の重合体又は重合体成分の他に硬度や可塑性等を調整するために、必要により、本発明に特に規定しない重合体、すなわち該ブロック共重合体樹脂あるいは樹脂成分と混和しない重合体を含むものであっても構わない。この場合、その混合量はブロック共重合体樹脂あるいは組成物中の共重合体成分100重量部当たり、400重量部以下でなければならない。400重量部を越えると、本発明の目的である形状記憶性能が大幅に低下して好ましくない。

さらに、本発明の形状記憶性重合体樹脂あるいは樹脂組成物は、上記の重合体成分の他にやはり硬度や可塑性等を調整するために必要により無機充填剤や可塑剤を配合することが出来る。

使用される無機充填剤の量は、重合体樹脂あるいは樹脂組成物中の共重合体樹脂成分100重量部当たり1~100重量部である。無機充填剤の例としては、酸化チタン、炭酸カルシウム、クレー、タルク、マイカ、ベントナイト等が挙げられる。100重量部を越える無機充填剤の使用は、得られる形状記憶性重合体樹脂あるいは樹脂組成物の形状記憶性能や耐衝撃性を低下させることになり、好ましくない。

使用される可塑剤の量は、通常重合体樹脂あるいは樹脂組成物中の共重合体樹脂成分100重量部当たり1~20重量部の範囲である。可塑剤の例としては、ジブチルフタレート、ジー(2-エチルヘキシル)フタレート、ジー(2-エチルヘキシル)アジベート、ジエチレングリコールジベンゾエート、ブチルステアレート、ブチルエポ



キシステアレート、トリ- (2-エチルヘキシル) ホスフェート等が挙げられる。

さらに、本発明の形状記憶性重合体樹脂あるいは樹脂組成物は、重合体樹脂材に添加される一般的な添加剤は、従来樹脂材料と同様に適宜添加することが出来る。

例えば、好適な添加剤としては本発明の樹脂あるいは樹脂組成物中の重合体成分100重量部に対し30重量部以下のテルペン樹脂、オイル等の軟化剤、可塑剤が挙げられる。また、各種の安定剤、顔料、例えば脂肪酸アミド、エチレンビスステアロアミドなどのブロッキング防止剤もしくは滑剤、ソルビタンモノステアレート、脂肪族アルコールの飽和脂肪酸エステル、ペンタエリスチール脂肪酸エステル等の帯電防止剤、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2,5-ビス-(5'-tert-ブチルペンゾキサゾリル-(2))チオフェン等の紫外線吸収剤等の他、「プラスチックおよびゴム用添加剤実用便覧」(化学工業社)に記載された化合物類が使用出来る。これらは本発明の樹脂あるいは樹脂組成物中の共重合体樹脂成分100重量部に対し、一般に0.01~5重量部、好ましくは0.1~2重量部の範囲で用いられる。

本発明の形状記憶性重合体樹脂あるいは樹脂組成物は、JIS K-6970に従って測定したメルトフロー(220℃、5kg加重)が0.001~70、好ましくは0.01~50、更に好ましくは0.1~30g/10分のものが好ましい。特に好ましくは0.5~10g/10分のものである。かかる範囲のメルトフローを有する重合体樹脂あるいは樹脂組成物は優れた加工成形性を有するものである。

本発明の形状記憶性重合体樹脂あるいは樹脂組成物の各成分を混合する方法は、従来公知のあらゆる配合方法によって製造することが出来る。例えば、オープンロール、インテンシブミキサー、インターナルミキサー、ニーダー、二軸ローター付の連続混練機、押出機等の一般的な混和機を用いた溶解混練方法、各成分を溶剤に溶解または分散混合後溶剤を加熱除去する方法等が用いられる。

又本発明の形状記憶樹脂または樹脂組成物の成形体(以下単に「形状記憶成形体」と言う)は各種の汎用的プラスチック成形法により成形することにより得ることが出来る。この例としては、射出成形、押出成形、真空成形、圧縮成形、トランスファー成形等の方法を挙げることが出来る。

本発明の形状記憶成形体は、下記の方法で製造することが出来る、即ち該形状記憶性重合体樹脂あるいは樹脂組成物をAブロックを含む相のガラス転移温度TaまたはTa'を越える温度、好ましくはさらに20℃以上高い温度で所望の形状に成形し、TaまたはTa'未満、好ましくは

TaまたはTa'未満かつBブロックを含む相の結晶融点TbまたはTb'以上、さらに好ましくはTaまたはTa'未満かつBブロックを含む相の25℃における結晶の90%以上が溶解する温度で、上記形状とは異なる形に再成形し、その形状を保持したまま、TbまたはTb'以下に冷却することによって製造することが出来る。

成形温度がTaまたはTa'未満では成形体に加工歪が残り、成形体変形の原因となり好ましくない。また再成形温度がTaまたはTa'を越えると成形体の原形への回復率が大幅に低下して好ましくない。

本発明の形状記憶成形体の形状は、その用途によって各種に変わり得るものであり、特に規定しない。

このようにして得られた形状記憶成形体は、使用に際してTbまたはTb'以上かつ成形温度未満、好ましくはTaまたはTa'以下に加熱することによって元の成形形状に回復させることが出来る。回復温度が成形温度以上になることは、形状回復率の低下や成形体変形の原因となり、好ましくない。また回復温度がTb未満では、回復速度が著しく低下し、やはり好ましくない。

本発明の形状記憶成形体の用途は形状記憶性能が発揮し得る全ての用途に使用出来る。具体的な用途の例としては、玩具類、異形パイプの接合材、パイプの内部ラミネート材、ライニング材、締め付けピン、ギブス等の医療器材、文具教材、造花、人形、コンピューター用ドットプリンターのロールの内部ラミネート、防音剤、自動車バンパー等の衝撃吸収後の変形回復を必要とする部材、住宅用の間仕切りの間隙防止剤、未使用時には折りたたんでおき、使用時に形状を回復させて使用する携帯用容器、カップリング剤の機械的デバイス、各種熱収縮性チューブ等が挙げられる。

#### [発明の効果]

本発明形状記憶性重合体樹脂あるいはその樹脂組成物は汎用のプラスチック加工機による加工が容易で、形状記憶特性に優れ(形状回復率が高く、かつ形状の自然回復がほとんど起らない)、かつ強度、耐熱、耐候性等の性能に優れており、又それより得られる形状記憶成形体は形状記憶性に優れ、強度、耐熱、耐候性に優れた成形体という特長を有している。

#### [実施例]

以下に実施例をもって本発明を具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。

なお、分析法および物性評価法は、次の通りである。  
分析法

(a) 目標のブロック共重合体の重合含有率およびその分子量は、GPC測定データーのピーク処理により求めた。

(b) Aブロックの重量分率は、水添前重合体の赤外分光光度計測定データーを処理することにより求めた。

(c) AブロックおよびBブロックの重量平均分子量は、GPC測定データーおよび重合体組成物データーより

求めた。

(d) ガラス転移温度、結晶化度および結晶融点は、示差熱分析計(DSC)により求めた。水添ブロック共重合体の結晶融点がガラス転移温度に重なる場合は、未水素付加ブロック共重合体のガラス転移温度測定値により、水添ブロック共重合体のガラス転移温度を代替した。

(e) ブタジエン部の1,4-結合含率は、水添前ブロック共重合体の赤外分光光度計データーを処理することにより求めた。

(f) 水素付加率は、プロトンNMRにより解析した。  
物性評価法

(a) メルトインデックスは、ASTM D 1238-57TのG条件により測定した。

(b) 硬さは、ASTM D 1484-59Tによる25℃のショア-デュロメーターDにより測定した。

(c) 破断強度および破断伸びは、設定温度230℃、

$$\text{変形固定率} = \left\{ (L_0 + L_1) / 1/4 L_0 \right\} \times 100$$

$$\text{加熱回復率} = \left\{ (L_2 - L_1) / (L_0 - L_1) \right\} \times 100$$

(e) 耐熱性はJIS K 6301による空気加熱老化試験法により測定した。

試験条件、槽内温度70℃、試験時間96時間

(f) 耐候性はサンシャインウェザーメーターにより測定した。

試験条件、ブラックパネル温度43℃、スプレーサイクル60分周期、12分降雨、試験時間100時間

(g) 射出成形性は、射出成形機設定温度230℃、金型温度40℃にてシート状成形体を打ち、その成形体の表面状態、寸法安定性により判断した。

実施例 1~9および比較例 1~4

まず、使用したブロック共重合体の製造法について説明する。

(1) 実施例1~5の重合体は、シクロヘキサンを溶媒として、必要量のブチルリチウムによるアニオン重合により、 $\alpha$ -メチルスチレンとスチレンの混合モノマー、1,3-ブタジエン、再度 $\alpha$ -メチルスチレンとスチレンの混合モノマーを重合温度70℃で各ブロック3時間かけて順次重合し、ブロック共重合体を得、次いで重合体1000g当り触媒成分(A)としてビス(シクロペンタジニル)チタニウムジクロライド1mmolと、触媒成分

(B)としてブチルリチウム4mmolを含むシクロヘキサン溶液を仕込み、50℃、5kg/cm<sup>2</sup>で水素を供給し、2時間反応させることにより、重合体のオレフィン部の不飽和結合に対して水素付加反応を行い、A-B-A構造の直鎖ブロック共重合体を得た。

金型温度40℃の射出成形機にて、シート状成形体を打ち、JIS K-7113に従い、2号形試験片、引張り速度Gにより測定した。

(d) 形状記憶性能評価〔第1図参照〕

1) 成形

200℃で10分間の圧縮成形およびアニールすることにより成形体を得た。その厚さをL<sub>0</sub>とする。L<sub>0</sub>=12.7mm、D<sub>0</sub>=29.0mm

2) 再成形

10 該成形体を(Ta+Tb)/2または(Ta'+Tb')/2の温度に加熱後、1/4倍の厚さだけ圧縮し、3分間保持した後25℃に冷却し、圧力を開放することにより再成形して形状記憶再成形体を得た。その厚さをL<sub>1</sub>とする。

3) 加熱回復

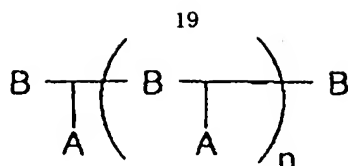
(Ta+Tb)/2+10℃または(Ta'+Tb')/2+10℃の温度で5分間加熱回復させた。その厚さをL<sub>2</sub>とする。

(2) 実施例6の重合体は $\alpha$ -メチルスチレンを1,1-ジフェニルエチレンに替えて、同様の条件で反応することによって得た。

(3) 実施例7の重合体は、シクロヘキサンを溶媒としてブチルリチウムによるアニオン重合により $\alpha$ -メチルスチレンとスチレンの混合モノマー、1,3-ブタジエンを順次重合し、炭酸ジフェニルにて末端カップリング反応し、得られた重合体のオレフィン部の不飽和結合に対して水素付加反応を行うことにより(A-B)<sub>3</sub>X構造を有するラジアルブロック共重合体を得た。

(4) 実施例8の重合体は、シクロヘキサンを溶媒としてブチルリチウムによるアニオン重合により、スチレンとブタジエンの混合モノマーを重合した後、再度スチレンとブタジエンの混合モノマーを重合し、得られた重合体のオレフィン部の不飽和結合に対して水素付加反応を行うことにより、テーパー共重合構造を有するB-A-B-A構造を有する直鎖ブロック共重合体を得た。

(5) 実施例9の重合体は、シクロヘキサンを溶媒として、重合体鎖の片末端に芳香族性ビニル基を有するポリスチレンマクロマーと2重量%のイソブレンと98重量%の1,3-ブタジエンから成る共役ジエン系混合モノマーを、バリウム-ジ-tertブトキシドを助触媒としてブチルリチウムによりアニオン重合し、得られた重合体のオレフィン部の不飽和結合に対して水素付加反応を行うことにより、



(平均  $n = 2.5$ )

の構造を有するグラフト型のブロック共重合体を得た。

(6) 比較例1の重合体は、溶媒としてシクロヘキサンとテトラヒドロフランの混合溶媒を用いる他は実施例1～3と同様に行い、非結晶性のA-B-A構造を有する直鎖ブロック共重合体を得た。

(7) 比較例2の重合体は、モノマーの重合順を1,3-ブタジエン、 $\alpha$ -メチルスチレンとスチレンの混合モノマー、1,3-ブタジエンとする他は実施例1～3と同様に行い、B-A-B構造の直鎖ブロック共重合体を得た。

(8) 比較例3の重合体は、特開昭62-215616号公報に示される方法に従い、触媒成分(A)としてバリウム

20

ジノニルフェノキシド、触媒成分(B)としてブチルリチウム、触媒成分(C)としてジブチルマグネシウムおよび触媒成分(D)としてトリエチルアルミニウムより成る複合触媒を用い、スチレン、ブタジエンを順次重合した後、酢酸エチルを仕込みカップリング反応を行うことにより得た。

また比較例4の重合体は、同法によって得た重合体の不飽和結合に対して実施例1～5と同様に水素付加反応を行うことによって得た。

以上で得たブロック共重合体の構造および特性を第1表に示す。またその共重合体100重量部とBHT(注1)1重量部、TNP(注2)0.5重量部からなる形状記憶性重合体樹脂の圧縮成形シートによる一般樹脂物性、形状記憶性能および加工性を評価し、その評価結果を第2表に示した。

(注1): BHT: 2,5-ジ-tertブチル・ハイドロオキシ-p-トルエン

(注2): TNP: トリノニルフェニルフォスフェート

第 1 表

実施例 ・比較例	ブロック構造	重合体各ブロックの構造および特性									
		ブロック共重合体		Aブロック			Bブロック				
		重量含有率 (%)	重量平均 分子 量 (万)	Aブロック の重量分率 (%)	重量平均 分子 量 (万)	ガラス 転移温度 (℃)	1,4-結合 含 有 率 (%)	水素付加率 (モル%)	重量平均 分子 量 (万)	結 晶 化 度 (重量%)	融 点 (℃)
実施例1	A-B-A	97	3.1	40	0.62	110	88	99	1.9	29	93
" 2	"	96	4.4	28	0.61	110	88	100	3.2	31	95
" 3	"	94	10.3	16	0.82	115	88	100	8.7	92	96
" 4	"	95	5.2	30	0.78	110	90	99	3.6	32	97
" 5	"	93	5.7	28	0.80	113	83	98	4.1	12	75
" 6	"	90	5.5	30	0.83	135	88	99	3.9	28	91
" 7	(A-B) <sub>3</sub> -X	91	4.4	31	0.46	105	88	99	1.1	31	94
" 8	A-B-A-B	92	4.8	30	0.72	105	88	99	1.7	30	94
" 9	$\text{B} - \left( \begin{array}{c} \text{B} \\   \\ \text{A} \end{array} - \text{B} - \text{T} \right)_{\text{A} 2.5} - \text{B}$	70	8.2	29	0.63	98	85	98	1.9	21	74
比較例1	A-B-A	95	4.7	30	0.70	110	58	100	3.3	0	非結晶
" 2	B-A-B	95	4.7	28	1.40	105	88	100	1.7	33	96
" 3	A-B-A	93	7.1	29	1.03	96	96	0	5.0	34	89
" 4	A-B-A	94	5.4	29	0.78	98	98	99	3.8	55	120

第 2 表

実施例 、比較例	メルトイン デックス	一般物性			形状記憶性能		耐熱、耐候性		射出成形性
		硬さ	破断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	破断伸び (%)	変形固定率 (%)	回復率 (%)	耐熱強度保持率 (%)	耐候強度保持率 (%)	
実施例 1	31	57	160	600	95	90	-	-	良好
" 2	7.7	61	350	600	94	97	-	-	極めて良好
" 3	0.1	63	410	550	93	100	-	-	良好
" 4	3.7	61	350	550	98	98	105	96	極めて良好
" 5	2.9	42	310	650	79	97	102	95	極めて良好
" 6	4.3	63	360	550	93	99	-	-	良好
" 7	4.8	62	330	550	94	98	-	-	良好
" 8	8.2	60	270	500	94	94	-	-	極めて良好
" 9	0.6	60	280	450	93	98	-	-	良好
比較例 1	7.2	18	250	600	29	*	101	98	良好
" 2	6.5	59	120	180	93	35	-	-	良好
" 3	4.6	60	220	650	94	98	75	45	良好
" 4	3.5	71	350	400	✱	✱	104	97	やや劣る

\* 室温において、ゴム弾性を有するため、形状が固定出来ず、測定出来なかった。

✱ 再成形時、圧縮により成形体が破損

## 実施例 10～14

ブロック共重合体と混和可能な重合体とをラボプラスチックミルにて200℃で混練りし、得られた形状記憶性重合体樹脂組成物を実施例1～9と同様に評価した。

重合体樹脂組成物の組成および各ブロック相の転移温

度を第3表に示す。またその重合体100重量部とBHT1重量部、TNP0.5重量部からなる形状記憶性重合体樹脂組成物の圧縮成形シートによる一般樹脂物性、形状記憶性評価結果を第4表に示す。

第 3 表

実施例	組 成 (重量部)				Aブロックを含む相のTa <sup>*</sup> ℃	Bブロックを含む相のTb <sup>*</sup> ℃
	ブロック*1 共重合体	ポリフェニレン*2 エーテル	ポリ-a- <sup>#3</sup> メチルスチレン	ポリエチレン*4		
実施例10	100	5	0	0	114	97
" 11	100	20	0	0	139	97
" 12	100	0	20	0	113	96
" 13	100	0	0	20	110	100
" 14	100	0	20	50	137	105

〔註〕 \*1 実施例4で得られた重合体

\*2 ポリフェニレンエーテル樹脂 (重量平均分子量18,000)

\*3 クリスタレックス 1120 理化ハーキュレーズ㈱より入手

\*4 L. LDPE (密度0.92, 融点 116℃, M1<sup>\*</sup> 1.2g/10min)

\* JIS K 6760の方法に従う

実施例	一般樹脂物性			形状記憶性能		射出成形性
	硬さ	破断強度(kg/cm <sup>2</sup> )	破断伸び(%)	変形固定率(%)	回復率(%)	
実施例10	62	320	500	98	98	極めて良好
// 11	70	290	480	98	98	極めて良好
// 12	67	280	460	97	96	極めて良好
// 13	60	260	490	96	97	良好
// 14	57	180	410	94	92	良好

## 実施例 15

実施例 2 と同様の条件で得たブロック共重合体単独から成る形状記憶性重合体樹脂を、ブラベンダー・プラストグラフ\*を用い、200℃で押出し成形することにより、内径8mmφ、肉厚0.5mmのチューブ形状に成形した。

その後再度100℃に加熱し、内径が16mmφになる如く外力を加えて拡張し、そのまま室温まで冷却し、再成形形状を固定することにより、内径8mmφのチューブ形状を記憶した内径16mmφのチューブ状の形状記憶成形体を得た。

これを第2図に示す如く、外径13mmφの2本のアルミ

パイプの接合部分に被せ、100℃に加熱することにより記憶形状を回復させることにより、接合部を被覆接合した。この2本のパイプ接合部は高い強度をもって密着、固定接合されるものであった。

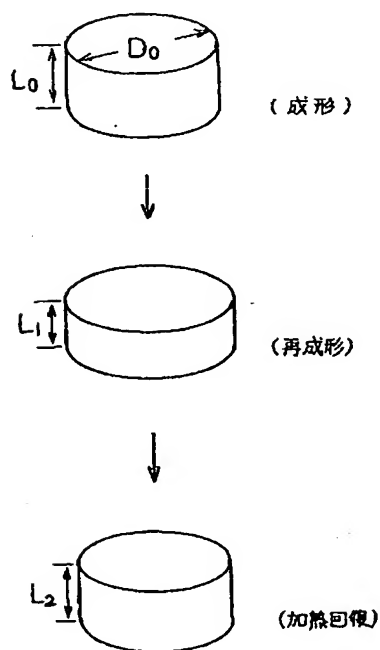
\* Brabender Instruments社製

## 【図面の簡単な説明】

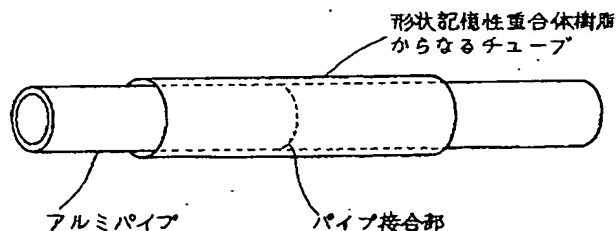
第1図は形状記憶性能評価工程の概要を示す説明図である。

第2図は形状記憶性重合体樹脂の応用例を示す斜視図である。

【第1図】



【第2図】





フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>6</sup>, D B 名)

C08F 297/04

C08F 8/04

C08L 53/02, 101/00